

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-079097

(43)Date of publication of application : 19.03.2002

(51)Int.Cl.

B01J 23/63  
B01D 53/86  
B01D 53/94  
B01J 32/00  
B01J 37/02  
C01B 19/00  
C04B 41/85  
F01N 3/10

(21)Application number : 2001-209118

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB  
INC

(22)Date of filing : 10.07.2001

(72)Inventor : SUZUKI TADASHI  
AMANO HISAMI  
MORIKAWA AKIRA  
SOFUGAWA HIDEO  
SUDA AKIHIKO

(30)Priority

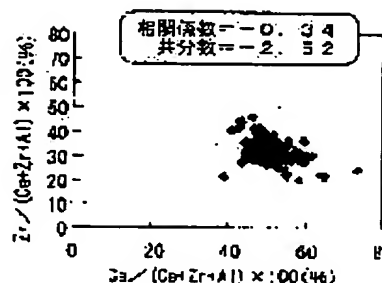
Priority number : 2000 00115315 Priority date : 14.07.2000 Priority country : EP

## (54) EXHAUST GAS CLEANING CATALYST

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an exhaust gas cleaning catalyst enhanced in heat resistance and keeping high cleaning activity even after a severe durability test.

SOLUTION: The exhaust gas cleaning catalyst consists of a carrier comprising a mixed powder, which consists of a powder of a porous oxide and a composite oxide represented by  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_a(\text{CeO}_2)_b(\text{ZrO}_2)_{1-b}$ , and a noble metal supported on the carrier. As the powder of the composite oxide, one with covariance of 0 to -20 is used. Since Ce and Zr are homogenously and highly dispersed in the composite oxide and Al is also highly dispersed as a result, even after a durability test, OSC is high and catalytic activity is enhanced.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.10.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

20.01.2006 BEST AVAILABLE COPY

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2006-03083

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 20.02.2006

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] the support which consists of mixed powder with the powder of the multiple oxide expressed with the powder and formula (1) of a porosity oxide, and the noble metals supported by this support -- since -- a (aluminum 2O3) (CeO2) b(ZrO2)1-b (1)

(a formula (1) -- setting -- a and b -- a mole ratio -- being shown -- a [ ] -- 0.4-2.5b are in the range of 0.2-0.7)

The catalyst for emission gas purification characterized by the covariance computed on condition that the following of the powder of this multiple oxide being in the range of 0--20.

Acceleration voltage : EPMA (WDX: wavelength dispersive X ray spectroscopy) performs point analysis on condition that 15kV, specimen current:50nA, and beam diameter:min (about 1 micrometer). Intensity ratio to Ce of L alpha rays which are X-rays corresponding to Ce, Zr, and aluminum, respectively, L alpha rays, and K alpha rays, Zr, and aluminum 100% reinforcement I (Ce), I (Zr) It reaches. It asks for I (aluminum) about each point, and is from several 1 formula and several 2 formulas. R (Ce) R (Zr) is computed and it is [Equation 1].

$$R(\text{Ce}) = \frac{I(\text{Ce}) \times 100}{I(\text{Ce}) + I(\text{Zr}) + I(\text{Al})}$$

[Equation 2]

$$R(\text{Zr}) = \frac{I(\text{Zr}) \times 100}{I(\text{Ce}) + I(\text{Zr}) + I(\text{Al})}$$

n points are followed in this, Ri (Ce) and Ri (Zr), and (i=1-n) are computed, respectively, and Covariance COV (Ce, Zr) is computed by several 3 formulas.

[Equation 3]

$$\text{COV}(\text{Ce}, \text{Zr}) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [ \{ R_i(\text{Ce}) - R_A(\text{Ce}) \} \cdot \{ R_i(\text{Zr}) - R_A(\text{Zr}) \} ]$$

RAv (Ce) and RAv (Zr) are each average of n Ri(s) (Ce) and Ri (Zr) here.

[Claim 2] Said covariance is a catalyst for emission gas purification according to claim 1 characterized by being in the range of 0--10.

[Claim 3] The catalyst for emission gas purification according to claim 1 characterized by containing powder with a particle size of 5 micrometers or more in said mixed powder more than 30 volume %.

[Claim 4] The powder of said porosity oxide is a catalyst for emission gas purification according to claim 1 to 3 characterized by the thing which is chosen from an alumina, a zeolite, mordenite, FSM, an alumina-zirconia multiple oxide, a silica, a zirconia, a titania, and a silica alumina, and which is a kind at least.

[Claim 5] Said support is a catalyst for emission gas purification according to claim 1 to 4 characterized by particle diameter containing a particle 5 micrometers or more more than 40 volume %.

[Claim 6] Said support is a catalyst for emission gas purification according to claim 1 to 5 characterized by particle diameter containing a particle 5 micrometers or more below 85 volume %.

[Claim 7] The catalyst for emission gas purification according to claim 1 to 6 characterized by including at least a kind of alloying element chosen from alkali metal, alkaline earth metal, rare earth elements, and a transition element in 0.05 or less amount by the mole ratio.

[Claim 8] It is the catalyst for emission gas purification according to claim 1 to 7 which CeO2 and ZrO2

which are contained in said multiple oxide constitute the solid solution, and is characterized by whenever [ in said multiple oxide / dissolution / of  $ZrO_2$  ] being 50% or more.

[Claim 9] The  $CeO_2$ - $ZrO_2$  solid solution contained in said multiple oxide is a catalyst for emission gas purification according to claim 1 to 8 characterized by having the property that the diameter of average microcrystal measured according to the X diffraction after 5-hour or more heating at 1000 degrees C is 10nm or less.

[Claim 10] Said multiple oxide is a catalyst for emission gas purification according to claim 1 to 9 characterized by being contained 30 to 70% of the weight during the sum total of said porosity oxide and said multiple oxide.

[Claim 11] The catalyst for emission gas purification according to claim 1 to 10 characterized by for Pd being supported by said multiple oxide and either [ at least ] Pt or Rh being supported by said support.

[Claim 12] The catalyst for emission gas purification according to claim 1 to 11 characterized by degree of dispersion ( $I_{ca}/(I_{cz}+I_{ca}) \times 100(\%)$ ) of said multiple oxide being 20 or less. Degree of dispersion ( $I_{ca}/(I_{cz}+I_{ca}) \times 100(\%)$ ) is after 5-hour heat treatment and under oxidation gas circulation at 1080 degrees C in a reducing gas circulation ambient atmosphere here. They are  $I_{ca}:CeAlO_3$  (111) measured about the catalyst or multiple oxide heat-treated for 10 minutes at 800 degrees C, and the value computed from the diffraction line peak height of  $I_{cz}:(Ce, Zr) O_2$  (220).

[Claim 13] The catalyst for emission gas purification according to claim 12 characterized by said degree of dispersion ( $I_{ca}/(I_{cz}+I_{ca}) \times 100(\%)$ ) being ten or less.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the catalyst for emission gas purification which has high oxygen storage emission ability including an alumina-Seria-zirconia multiple oxide in detail about the catalyst for emission gas purification used for the exhaust air system of an automobile etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] As a catalyst for emission gas purification used for the exhaust air system of an automobile, it is HC, CO, and NO<sub>x</sub> in exhaust gas. The three way component catalyst purified to coincidence is used widely. This three way component catalyst is NO<sub>x</sub> while oxidizing and purifying HC and CO which made support porosity oxide, such as an alumina (aluminum 2O<sub>3</sub>) and a silica (SiO<sub>2</sub>), were considered as the configuration which supported noble metals, such as platinum (Pt) and a rhodium (Rh), to that support, and stuck to the catalyst. It is returning and purifying.

[0003] When the air-fuel ratio of gaseous mixture contacts the exhaust gas of the SUTOIKI ambient atmosphere of theoretical air fuel ratio, this three way component catalyst is designed so that the rate of purification may become high most. However, since an actual air-fuel ratio is changed to the rich or Lean side focusing on SUTOIKI according to the transit conditions of an automobile, an exhaust gas ambient atmosphere is also changed. Therefore, the high purification engine performance is not necessarily secured only with the three way component catalyst of the above-mentioned configuration.

[0004] Then, conventionally, the three way component catalyst which made Seria (CeO<sub>2</sub>) contain in support is known. Since Seria has the property which carries out storage emission of the oxygen, oxygen is stored in Seria by the lean atmosphere of hyperoxia, and oxygen is emitted in the rich ambient atmosphere where a reduction component is superfluous. Therefore, fluctuation of the ambient atmosphere of exhaust gas can be made to ease by containing Seria, and the purification engine performance improves. Moreover, it is desirable to also make the Seria-zirconia multiple oxide which made Seria compound-ize a zirconia (ZrO<sub>2</sub>) contain in support. By compound-izing a zirconia, the thermal stability of Seria can be raised sharply.

[0005] For example, the catalyst for emission gas purification which supported noble metals to the multiple oxide which consists of an alumina and at least one sort of Seria or a zirconia at least is indicated by JP,10-182155,A.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, by the increment in high-speed transit in recent years etc., the exhaust gas temperature of an automobile is very high. Therefore, the catalyst for emission gas purification needs to bear a still severer service condition.

[0007] However, it became clear that phase separation may arise in the solid solution of Seria and a zirconia depending on the presentation of support if the severe durability test heated at 1000 degrees C for about 20 hours although fault is not generated at all in the durability test of extent heated, for example at 1000 degrees C in the catalyst for the emission gas purification of the above-mentioned former for several hours is performed.

[0008] This invention raises further the thermal resistance of the catalyst for emission gas purification with which noble metals were supported by the support containing the CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid solution, and aims at high purification activity being shown also after a severe durability test.

[0009]

[Means for Solving the Problem] the support which consists of mixed powder with the powder of the multiple oxide by which the description of the catalyst for emission gas purification according to claim 1 which solves the above-mentioned technical problem is expressed with the powder and formula (1) of a

porosity oxide, and the noble metals supported by support -- since -- a(aluminum 2O3) (CeO2) b(ZrO2)1-b (1)

(a formula (1) -- setting -- a and b -- a mole ratio -- being shown -- a [ ] -- 0.4-2.5b are in the range of 0.2-0.7)

It is in the covariance computed on condition that the following of the powder of a multiple oxide being in the range of 0--20.

[0010] Acceleration voltage : EPMA (WDX: wavelength dispersive X ray spectroscopy) performs point analysis on condition that 15kV, specimen current:50nA, and beam diameter:min (about 1 micrometer). Intensity ratio to Ce of L alpha rays which are X-rays corresponding to Ce, Zr, and aluminum, respectively, L alpha rays, and K alpha rays, Zr, and aluminum 100% reinforcement I (Ce), I (Zr) It reaches. It asks for I (aluminum) about each point, and is from several 1 formula and several 2 formulas. R (Ce) R (Zr) is computed and it is [0011].

[Equation 1]

$$R(Ce) = \frac{I(Ce) \times 100}{I(Ce) + I(Zr) + I(Al)}$$

[0012]

[Equation 2]

$$R(Zr) = \frac{I(Zr) \times 100}{I(Ce) + I(Zr) + I(Al)}$$

[0013] n points are followed in this, Ri (Ce) and Ri (Zr), and (i=1-n) are computed, respectively, and Covariance COV (Ce, Zr) is computed by several 3 formulas.

[0014]

[Equation 3]

$$COV(Ce, Zr) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [ \{ Ri(Ce) - R_A(Ce) \} \cdot \{ Ri(Zr) - R_A(Zr) \} ]$$

[0015] RAv (Ce) and RAv (Zr) are each average of n Ri(s) (Ce) and Ri (Zr) here.

[0016] As for said covariance, in the above-mentioned catalyst for emission gas purification, it is still more desirable that it is in the range of 0--10.

[0017] Moreover, the powder of porosity oxide has the desirable thing which is chosen from an alumina, a zeolite, mordenite, FSM, an alumina-zirconia multiple oxide, a silica, a zirconia, a titania, and a silica alumina and which is a kind at least.

[0018] It is desirable to contain powder with a particle size of 5 micrometers or more in mixed powder more than 30 volume % furthermore.

[0019] And as for support, it is desirable for particle diameter to contain a particle 5 micrometers or more more than 40 volume %, and containing below 85 volume % is still more desirable. Moreover, it is desirable to include at least a kind of alloying element chosen from alkali metal, alkaline earth metal, rare earth elements, and a transition element in 0.05 or less amount by the mole ratio.

[0020] CeO2 and ZrO2 which are furthermore contained in a multiple oxide constitute the solid solution, as for whenever [ in a multiple oxide / dissolution / of ZrO2 ], it is desirable that it is 50% or more, and, as for the CeO2-ZrO2 solid solution, it is desirable to have the property that the diameter of average microcrystal measured according to the X diffraction after 5-hour or more heating at 1000 degrees C is 10nm or less.

[0021] Moreover, as for a multiple oxide, it is desirable to be contained 30 to 70% of the weight during the sum total of a porosity oxide and a multiple oxide, and it is desirable for Pd to be supported by the multiple oxide and for either [ at least ] Pt or Rh to be supported by support.

[0022]

[Embodiment of the Invention] Although the deflection of the data of two sequences was multiplied, the sum is taken, and it \*\* by data several n, and, a covariance, is expressed with the general formula showing in several 4 formulas.

[0023]

[Equation 4]

$$\text{COV}(X,Y) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \mu_x)(y_i - \mu_y)$$

[0024] If this covariance is used, it can investigate whether one data group's big value is connected with another group's big value (forward covariance), and it can investigate whether one data group's small value is connected with another group's big value (negative covariance), and both data groups' value is not related, or (covariance near zero) it can investigate.

[0025] In this invention, it is asking for the covariance by EPMA analysis of Ce, Zr, and aluminum. Specifically, it is an intensity ratio to Ce of L alpha rays which are X-rays corresponding to [ EPMA (WDX: wavelength dispersive X ray spectroscopy) performs point analysis on condition that acceleration voltage:15kV, specimen current:50nA, and beam diameter:min (about 1 micrometer), and ] Ce, Zr, and aluminum, respectively, L alpha rays, and K alpha rays, Zr, and aluminum 100% reinforcement. It asks for I (Ce), I (Zr), and I (aluminum) about each point. That is, intensity ratio I (Ce), I (Zr), and I (aluminum) are defined like a degree type.

[0026]  $I(\text{Ce}) = (\text{CeLalpha characteristic-X-ray peak intensity measured on multiple oxide}) / (\text{CeLalpha characteristic-X-ray peak intensity measured on the cerium})$

$I(\text{Zr}) = (\text{ZrLalpha characteristic-X-ray peak intensity measured on multiple oxide}) / (\text{ZrLalpha characteristic-X-ray peak intensity measured on the zirconium})$

$I(\text{aluminum}) = (\text{AlKalpha characteristic-X-ray peak intensity measured on multiple oxide}) / (\text{AlKalpha characteristic-X-ray peak intensity measured on aluminum})$

and -- I (Ce), I (Zr), and I (aluminum) -- using -- from several 1 formula and several 2 formulas R (Ce) R (Zr) is computed.

[0027] n point analysis is performed,  $R_i(\text{Ce})$  and  $R_i(\text{Zr})$  are computed as mentioned above, respectively, and Covariance COV (Ce, Zr) is computed by several 3 formulas.

[0028] So that this covariance COV (Ce, Zr) is close to zero R (Ce) If it puts in another way, the thing to which the value of R (Zr) approaches constant value and which Ce and Zr live together and is being distributed to homogeneity is shown. Moreover, it is if Covariance COV (Ce, Zr) is forward. Big value of R (Ce) It is the CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid solution, so that relevance with the big value of R (Zr) is high and the value is large. It is shown that dispersibility with aluminum 2O<sub>3</sub> is low. If COV (Ce, Zr) is furthermore negative Small value of R (Ce) It is shown that the dispersibility of Ce and Zr is so low that relevance with the big value of R (Zr) is high and the absolute value is large.

[0029] So, in this invention, it is characterized by the covariance COV (Ce, Zr) measured on condition that the above being in the range of 0--20. If Covariance COV (Ce, Zr) is in this range, since Ce and Zr will be high-distributed to homogeneity in a multiple oxide and aluminum will also serve as high distribution by this, it is the catalyst for emission gas purification of this invention. OSC is high, as a result catalytic activity is high.

[0030] And if Ce, Zr, and aluminum exist in the state of high distribution in a multiple oxide, since thermal resistance will improve that it is hard to produce the fall of the specific surface area by crystal growth and the phase separation of the CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid solution will also be prevented, high purification activity will be shown also after elevated-temperature durability. In addition, it is still more desirable for the range of Covariance COV (Ce, Zr) to be 0--10.

[0031] Moreover, by considering as the support which consists of mixed powder with the powder of the multiple oxide expressed with the powder and formula (1) of a porosity oxide, the fault a crack arises in a coat layer or a coat layer exfoliates can be prevented.

[0032] To mixed powder, it is desirable to contain preferably powder with a particle size of 5 micrometers or more more than 50 volume % still more preferably more than 40 volume % more than 30 volume %. Thus, preferably, even if powder with a particle size of 5 micrometers or more performs the severe durability test heated at 1000 degrees C for about 20 hours by 30 or more volume and considering as the configuration included more than 50 volume % still more preferably more than 40 volume % to mixed powder, it can prevent further fault a crack arises in a coat layer or a coat layer exfoliates to it. As powder 5 micrometers or more is considered that the heat shrink at the time of a durability test becomes large under by 30 volume % and particle size shows mixed powder also in the below-mentioned example, a crack and exfoliation arise in a coat layer. In addition, particle size means the particle size of an aggregated particle.

[0033] In addition, as for powder with a particle size of 5 micrometers or more, it is desirable to carry out to below 85 volume % into mixed powder. If contained exceeding 85 volume %, exfoliation may arise in a

coat layer.

[0034] And the catalyst for emission gas purification of this invention shows high endurance and sufficient oxygen storage emission ability (henceforth OSC), and by making a and b of a formula (1) into this range shows high purification activity with it.

[0035] The value of a of a formula (1) If smaller than 0.4, it will become difficult to attain high decentralization of an alumina-Seria-zirconia multiple oxide, after a severe durability test, the specific surface area of an alumina-Seria-zirconia multiple oxide falls, and the purification engine performance falls. Moreover, when the value of a exceeds 2.5, the CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid solution decreases quantitatively and is enough. OSC cannot be secured and the good purification engine performance is not obtained. In addition, it is as a value of a. 0.4 or more It is to 2.0 or less and a pan. 0.4 or more It is 0.45 or more more preferably 1.0 or less. 0.7 or less are good.

[0036] And the value of b of a formula (1) When smaller than 0.2, there are few amounts of ceriums and they are enough. Since OSC is not securable, the good purification engine performance is not obtained, but the value of b If 0.7 is exceeded, the thermal stability of the CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid solution will fall, and the purification engine performance after a severe durability test will fall. As the value of b 0.3 or more Considering as 0.6 or less range is more desirable, and it is a pan. Or more 0.4 0.6 or less range is desirable.

[0037] It is desirable to include Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the multiple oxide of a formula (1) further. While the endurance in the oxidizing atmosphere 1000 degrees C or more of an alumina-Seria-zirconia multiple oxide improving further and being hard coming to generate the phase separation of the CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid solution by adding Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> further to a multiple oxide, the activity of noble metals is promoted.

[0038] in this case, formula (1) (aluminum 2O<sub>3</sub>) it expresses a(CeO<sub>2</sub>) b(ZrO<sub>2</sub>)1-b(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) c -- having -- the value of c -- 0.01 mols or more -- and -- Considering as 0.2 mols or less is desirable. the effectiveness which added Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as the amount of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is less than 0.01 mols is not acquired -- if it exceeds 0.2 mols, while the thermal resistance of an alumina-Seria-zirconia multiple oxide will fall, the activity of noble metals falls.

[0039] Moreover, in the multiple oxide of a formula (1), it is . It is desirable to include La 2O<sub>3</sub>. By adding La 2O<sub>3</sub>, the endurance in the oxidizing atmosphere 1000 degrees C or more of an alumina-Seria-zirconia multiple oxide improves further, and the specific surface area of an alumina-Seria-zirconia multiple oxide is highly maintained also after a severe durability test.

[0040] in this case, a formula (1) expresses a(aluminum 2O<sub>3</sub>) (CeO<sub>2</sub>) b(ZrO<sub>2</sub>)1-b(La 2O<sub>3</sub>) d -- having -- the value of d -- 0.005 mols or more -- and -- Considering as 0.1 mols or less is desirable. amount of La 2O<sub>3</sub> It is less than 0.005 mols. the effectiveness which added La 2O<sub>3</sub> is not acquired -- if it exceeds 0.1 mols, the thermal resistance of an alumina-Seria-zirconia multiple oxide will fall. In addition, it reaches Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. As for at least one side of La 2O<sub>3</sub>, it is desirable to dissolve to the CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid solution and an alumina.

[0041] in addition, the alloying element chosen as the multiple oxide shown in a formula (1) from alkali metal, alkaline earth metal, rare earth elements, and a transition-metals element -- further -- minute amount \*\*\*\* -- things are also desirable. By including such an alloying element, the thermal resistance of an alumina-Seria-zirconia multiple oxide improves further. As for the addition of this alloying element, it is desirable to carry out to 0.05 or less by the mole ratio of an oxide to a formula (1). That is, formula when an alloying element M is added (1) (aluminum 2O<sub>3</sub>) a(CeO<sub>2</sub>) b(ZrO<sub>2</sub>)1-b (MO) It is expressed e and the range of the value of mole-ratio e is 0-0.05.

[0042] As an alkali metal, Na, K, Li, and Cs were desirable, Mg, calcium, Sr, and Ba were desirable as an alkaline earth metal, and it could be chosen out of La, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu as rare earth elements. Moreover, Fe, Cu, nickel, Co, Mn, etc. are illustrated as a transition-metals element. These kinds are sufficient and two or more sorts can also be used together. When two or more sorts are used together, it adds so that those total quantities may become 0.05 or less range by the atomic ratio.

[0043] CeO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> form the solid solution, and it is desirable for whenever [ dissolution / of ZrO<sub>2</sub> in the CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid solution ] to be 80% or more still more preferably 70% or more more preferably 50% or more in the above-mentioned multiple oxide at least. The endurance in the oxidizing atmosphere 1000 degrees C or more of an alumina-Seria-zirconia multiple oxide improves further by this, and it is much more hard coming to generate the phase separation of the CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid solution.

[0044] Whenever [ dissolution ] means the value defined by the degree type (2).

[0045]

It is the total amount of (%) = 100x (amount of the oxide B which dissolved in the total amount of Oxide A) / oxide B whenever [ dissolution ]... (2)

It is assumed that the oxide B which dissolved in the total amount of Oxide A here is dissolving to homogeneity to the total amount of Oxide A.



[0046] For example, in the case of the solid solution of Seria and a zirconia, Seria is equivalent to Oxide A, a zirconia is equivalent to Oxide B, and it is expressed the total amount of  $100x$  (amount of the zirconia which dissolved in the total amount of Seria) / zirconia(%) whenever [ dissolution ]. There is relation of a degree type (3) here from the value shown in the JCPDS card between the zirconia concentration  $x$  (mol%) of the  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  solid solution (whenever [ dissolution ] 100%), and lattice constant  $f$  (Å).

[0047]

$$x = (5.411 - f) / 0.00253 \dots (3)$$

Moreover, it is desirable for the pitch diameter of the microcrystal in a solid-solution particle to be 10nm or less by the  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  solid-solution particle said to this invention, and it is desirable that it is especially 5nm or less. The magnitude of this microcrystal is computed from the X diffraction full width at half maximum using the formula of SHIERA of a formula (4).

[0048]  $D = \lambda / (\beta \cos \theta) \dots (4)$

It is here and is  $k$ :constant. 0.9, diffraction line breadth (radian) of the diffraction line-breadth-standard substance of a wavelength (Å)  $\beta$ :sample of  $\lambda$ :X-ray,  $\theta$ : If the pitch diameter of angle-of-diffraction (degree) microcrystal is 10nm or less, microcrystal will not become precise restoration but will turn into a solid-solution particle which had pore between microcrystals. If the diameter of average microcrystal exceeds 10nm, pore volume and specific surface area will fall, and thermal resistance will also come to fall. As for this specific surface area, it is more preferably desirable that it is more than 50m<sup>2</sup>/g more than 20 morem<sup>2</sup>/g more than 10m<sup>2</sup>/g.

[0049] In the multiple oxide said to this invention, a zirconium permutes a part of location of a cerium, with the fluorite structure of the 2nd cerium of oxidization maintained, the  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  solid solution turns into the solid solution, and the zirconia is dissolving enough. The frame of a zirconia is formed in the solid solution. Therefore, the cubic crystal structure becomes stable, and a cubic is maintained even if the solid solution discharges much oxygen. Although the device is not clear, it is thought that migration of oxygen becomes easy in a cubic, and high OSC is shown compared with other \*\*\*\*\*, a monoclinic system, etc. In addition, as for the multiple oxide of this invention, it is desirable to include neither \*\*\*\*\* nor a monoclinic system.

[0050] moreover, if the pitch diameter of microcrystal is as small as 10nm or less, the grain boundary between microcrystals increases, and since it becomes easy to move the oxygen ion which moves in a grain boundary, storage / emission rate of oxygen will become sufficiently large -- OSC improves further. And since storage and emission of oxygen were performed from the front face more than with 10m<sup>2</sup>/g when large, storage / emission rate of oxygen became sufficiently large, and specific surface area was excellent. OSC is shown.

[0051] In the multiple oxide said to this invention, Seria and a zirconia form the solid solution and the alumina holds the uniform distributed condition to the grain boundary. And as mentioned above, as for the diameter of microcrystal of the  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  solid solution, it is desirable that it is 5nm or less. Furthermore, while the diameter of microcrystal of the  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  solid solution is 10nm or less after processing at 1000 degrees C among air for 5 hours The cerium contained in a multiple oxide and 60% or more of a zirconium 30nm or less, It is more preferably desirable for 80% or more to distribute as a particle 10nm or less more preferably 90% [ 30nm or less / 20nm or less ] or more 20nm or less 30nm or less of much more preferably still more preferably 20nm or less. In addition, in the multiple oxide said to this invention, it is checked from the result of SEM observation, TEM observation, and elemental analysis that 60% or more is distributing after a durability test as a particle 30nm or less.

[0052] The diameter of microcrystal and particle diameter in this case mean spacing of the alumina particle which intervenes between  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  microcrystal or a particle, or an aluminum atom. Moreover, you may be spacing which  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  crystal, the particle, or the atom is distributing as inclusion to an alumina particle or alumina microcrystal. When the diameter of microcrystal and particle diameter in a multiple oxide become larger than 30nm, the rate of the Seria and/or the zirconia which act effectively as multiple oxide support falls, and it is as a catalyst in that the activity of noble metals falls \*\*\*\*. Since OSC falls and the purification engine performance to NO<sub>x</sub> of the three way component catalyst in the inside of a fluctuation ambient atmosphere, HC, and CO falls, it is not desirable. Furthermore, also when compound-izing (dissolution) with cerium oxide and a zirconium dioxide is not enough Since OSC and the purification engine performance become low, it is not desirable.

[0053] in addition, the  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  solid solution is the mole ratio of a cerium and a zirconium -- the range of  $0.3 \leq \text{Zr}/(\text{Ce} + \text{Zr}) \leq 0.8$  is desirable -- especially the range of  $0.4 \leq \text{Zr}/(\text{Ce} + \text{Zr}) \leq 0.6$  is desirable. If the content of a zirconium becomes less than [ 30 mol % ], since it will become difficult for the operation

which forms the frame of a zirconium in the crystal of the solid solution to become weaker, and to maintain the cubic of fluorite structure by the desorption of oxygen, it becomes impossible to be desorbed from oxygen. OSC falls. Moreover, since storage / emission ability of oxygen is based on a valence change trivalent [ of a cerium ], and tetravalent, if the content of a zirconium becomes more than 80 mol %, when the absolute magnitude of a cerium runs short, OSC will fall.

[0054] As porosity oxide which constitutes a part of support, the porosity oxide used as support of the conventional catalysts for emission gas purification, such as an alumina, a zeolite, mordenite, FSM, an alumina-zirconia multiple oxide, a silica, a zirconia, a titania, and a silica alumina, can be used. Although especially the particle size of this porosity oxide is not restricted, if the range of specific surface area of 5-300m<sup>2</sup>/g is the optimal and it separates from this range, a bias will be produced in support proportion of noble metals, activity may fall or it may become difficult to attain high decentralization of multiple oxide powder. In addition, the component added as the component added by the sinking-in method in addition to mixed powder or a sol may also be included in support.

[0055] as for the weight ratio of the porosity oxide in support, and a multiple oxide, it is desirable that it is a  $0.30 \leq \text{multiple oxide} / (\text{multiple oxide} + \text{porosity oxide}) \leq 0.7$  -- 0.4 or more Especially the thing to consider as 0.6 or less range is desirable. The alumina-Seria-zirconia multiple oxide of the value of {multiple oxide/(multiple oxide + porosity oxide)} decreases quantitatively, and less than 0.30 are enough as it. OSC cannot be secured and the good purification engine performance is not obtained. Moreover, the value of {multiple oxide/(multiple oxide + porosity oxide)} If 0.7 is exceeded, a crack and exfoliation of a coat layer will become easy to take place under a severe service condition.

[0056] And as described above, the diameter of average microcrystal of the CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid solution in the multiple oxide after calcinating support at 1000 degrees C by constituting support for 5 hours is set to 10nm or less by measurement by the X diffraction, the specific surface area of an alumina-Seria-zirconia multiple oxide is highly maintained also after a severe durability test, and the high purification engine performance can be maintained.

[0057] Moreover, as noble metals supported by support, Pt, Rh, Pd, Ir, etc. can use the noble metals used for the conventional catalyst for emission gas purification. Support is received although the amount of support of these noble metals changes with noble-metals kinds. It is desirable to consider as 0.1 - 20% of the weight of the range. While purification activity will be saturated even if sufficient purification activity is not acquired but it increases more than this if there are few amounts of support of noble metals than this, cost soars.

[0058] In addition, it is desirable to support Pd alternatively to a multiple oxide and especially to support either [ at least ] Pt or Rh to support. Although the reason is unknown if it does in this way, the rate of purification improves further.

[0059] In order to manufacture the multiple oxide said to this invention, the manufacture approach of an indication can be used for JP,10-182155,A. That is, an oxide precursor can be prepared with a coprecipitation method from the salting in liquid of aluminum, Ce, and Zr at least in a short time, and a multiple oxide can be manufactured by calcinating it in atmospheric air. Moreover, aluminum, Ce, and Zr may be supplied by the alkoxide, and an oxide precursor may be manufactured with a sol gel process.

[0060] And in order to manufacture the catalyst for emission gas purification of this invention, the powder of the above-mentioned multiple oxide and the powder of porosity oxide are mixed, it considers as mixed powder, it is mixed with binders, such as alumina sol, boehmite, and an aluminium nitrate, and water, and it considers as a slurry. A wash coat is carried out to the support base material of the honeycomb configuration formed from cordierite or a metallic foil using this slurry, it is dried and calcinated, and a coat layer is formed. And by carrying out adsorption support of the noble metals, the catalyst for emission gas purification of this invention can be manufactured in a coat layer using the solution of a noble-metals salt or a noble-metals complex. As a binder, a silica sol, a zirconia sol, a titania sol, or the salting in liquid of these metallic elements can also be used.

[0061] moreover, the mixed powder of multiple oxide powder and porosity oxide powder -- noble-metals salting in liquid etc. -- sinking in -- it -- as it is -- or filtration and desiccation -- or it evaporates and hardens by drying and considers as noble-metals support powder. The coat of this noble-metals support powder may be carried out to a support base material. Moreover, by making a noble-metals salt etc. live together in a solution at the time of preparation of the oxide precursor of a multiple oxide, noble metals can be supported to a multiple oxide, it and porosity oxide powder can be mixed, and it can also consider as noble-metals support powder. Moreover, in order to porosity-ize a catalyst bed, the organic substance and carbon powder may be added to the slurry for coat stratification.

[0062]

[Example] Hereafter, an example and the example of a comparison explain this invention concretely.

[0063] (Example 1) The high-concentration water solution (about 10 % of the weight of solid content after baking included in a water solution) which dissolved an aluminium nitrate, a cerium nitrate, and oxy-zirconium nitrate by the ratio used as  $a = 0.5$  of a formula (1) and  $b = 0.45$  was prepared. To this water solution, it is a cerium. The hydrogen peroxide solution containing the hydrogen peroxide of 1.2 time equivalence was added, churning mixing was carried out, and the mixed water solution was prepared.

[0064] On the other hand, the aqueous ammonia of more than concentration was prepared, and the above-mentioned mixed water solution was added in aqueous ammonia, it neutralized [ the above-mentioned mixed water solution was neutralized, and ], and suspension including precipitate of a hydroxylation cerium, zirconium hydroxide, and an aluminum hydroxide was obtained. This Temporary quenching was carried out at 300 degrees C for 5 hours, and it calcinated at 1050 degrees C for 5 hours. The obtained powder was fed into the ball mill with water, it crushed until the particle diameter of the powder more than 50 volume % was set to 15 micrometers or less, and multiple oxide powder was prepared. The amount of synthetic powder in one batch was used as 2kg / batch.

[0065] diameter among this multiple oxide powder 0.5-1mm powder -- the inside of resin -- embedding -- that polished surface -- "EPMA-V6" (Shimadzu Make) -- using -- step size Point analysis of 600 points was performed. Using EPMA (WDX: wavelength dispersive X ray spectroscopy), analysis conditions are the acceleration voltage of 15kV, 50mA of specimen current, and conditions of beam diameter min (about 1micrometerphi), measure L alpha rays corresponding to Ce, Zr, and aluminum, L alpha rays, and Kalpha, respectively, and are an X-ray intensity ratio. It asked about 600 points, respectively. And R (Ce) and R (Zr) were computed from the several 1 above-mentioned formula and several 2 formulas, respectively.

[0066] and -- From the data of 600 points, Covariance COV (Ce, Zr) was computed by several 3 formulas. A result is shown in Table 1.

[0067] Again It is an axis of ordinate about R (Zr) for an axis of abscissa in R (Ce). The result of having plotted the data of 600 points is shown in drawing 1 .

[0068] Next, the above-mentioned multiple oxide powder It is the commercial heat-resistant activated-alumina powder (specific-surface-area 180m2/g) as porosity oxide powder to the 100 weight sections. The solid content after the 100 weight sections, the aluminium nitrate 9 hydrate 20 weight section, the boehmite (AlO (OH)) 5 weight section, and baking added the water of the amount which becomes 50% of the weight, was mixed for about 3 minutes by attritor, and prepared the slurry. The mean particle diameter after grinding a slurry was 7 micrometers.

[0069] Volume The support base material of the honeycomb configuration made from the cordierite of 1.3L is prepared, it pulls up after being immersed in this slurry, an excessive slurry is blown off, and it is after desiccation. It calcinated at 650 degrees C for 1 hour, and the coat layer was formed. A coat layer is per 1l. of support base materials. 200g was formed.

[0070] And it is immersed in the nitric-acid platinum water solution of predetermined concentration, a support base material with a coat layer is pulled up, an excessive drop is blown off, and it is after desiccation. It calcinated at 250 degrees C for 1 hour, and Pt was supported. Subsequently, it was immersed in the nitric-acid rhodium water solution of predetermined concentration, and Rh was supported similarly. Per [ Pt ] 1l. of support base materials 1.5g is supported and it is Rh. 0.3g was supported.

[0071] Promotion durable driving test it runs by the transit pattern which attached this catalyst for emission gas purification in the exhaust pipe of a gasoline engine with a displacement of 2l., and imitated the Europe transit It carried out for 500 hours. The catalyst-bed maximum temperature at this time becomes about 1050 degrees C.

[0072] Then, the component in the exhaust gas at the time of the transit which imitated the Europe transit is measured to coincidence by the upper section and the downstream of a catalyst, and it is HC, CO, and NOx in exhaust gas. The rate of average purification was computed by having measured the rate of purification. A result is shown in Table 1.

[0073] (Example 2) The multiple oxide was prepared like the example 1 except having added aqueous ammonia quickly in the mixed water solution prepared in the example 2. And while measuring the covariance similarly, data were plotted, it catalyst-ized still more nearly similarly, and the rate of average purification was measured. A result is shown in Table 1 and drawing 2 .

[0074] (Example 3) The multiple oxide was prepared like the example 1 except having added having poured aqueous ammonia for 10 minutes into the mixed water solution prepared in the example 1. And while measuring the covariance similarly, data were plotted, it catalyst-ized still more nearly similarly, and the rate

of average purification was measured. A result is shown in Table 1 and drawing 3.

[0075] (Example 1 of a comparison) The multiple oxide was prepared like the example 1 except having added having poured aqueous ammonia for 60 minutes into the mixed water solution prepared in the example 1. And while measuring the covariance similarly, data were plotted, it catalyst-ized still more nearly similarly, and the rate of average purification was measured. A result is shown in Table 1 and drawing 4.

[0076] (Example 2 of a comparison) The multiple oxide was prepared like the example 1 except having considered as 30kg / batch as powder after calcinating the composite quantity in one batch. And while measuring the covariance similarly, data were plotted, it catalyst-ized still more nearly similarly, and the rate of average purification was measured. A result is shown in Table 1 and drawing 5.

[0077] (Example 3 of a comparison) The multiple oxide was prepared like the example 1 except having considered as 50kg / batch as powder after calcinating the composite quantity in one batch. And while measuring the covariance similarly, data were plotted, it catalyst-ized still more nearly similarly, and the rate of average purification was measured. A result is shown in Table 1 and drawing 6.

[0078]

[Table 1]

	共分散	平均浄化率(%)
実施例 1	- 2.52	9 0
実施例 2	- 8.00	8 8
実施例 3	-15.1	8 6
比較例 1	-27.9	8 3
比較例 2	-41.6	8 1
比較例 3	-72.9	7 6

[0079] from Table 1, a correlation is between a covariance and the rate of average purification -- clear -- a covariance -- the range of 0--20 -- if it is in the range of 0--10 still more preferably, the rate of average purification after promotion durability shows 86% or more, 88 more% or more, and a desirable value.

[0080] For example, in the example 1, it is greatly separated from -72.9 and zero to the thing with the covariance near -2.52 and zero with the example 3 of a comparison. Therefore, in the example 1, Ce and Zr serve as high distribution compared with the example 3 of a comparison. Moreover, a comparison of drawing 1 and drawing 6 is distributing data in the example 3 of a comparison of drawing 6 to data focusing on one range in the example 1 of drawing 1. That is, in the example 3 of a comparison, the X-ray intensity ratio of Ce and Zr changes with fields to being almost the same in the field of the versatility [ ratio / of Ce and Zr / X-ray intensity ] in an example 1. This means that Ce and Zr are distributing to homogeneity in a multiple oxide in the example 1, and means that a bias is in distribution of Ce and Zr in the example 3 of a comparison by it.

[0081] That is, with the catalyst for emission gas purification of examples 1-3, since Ce and Zr are distributing to homogeneity, OSC is considered that are high and the rate of average purification is also high by it.

[0082] In a production facility like the example 2 of a comparison, or the example 3 of a comparison, it is difficult to mix aqueous ammonia with a mixed water solution to homogeneity for a short time. In this case, it is mixable to homogeneity by adding a mixed nitrate using two or more nozzles, or spraying. It will be a number if it does in this way. Homogeneity can be made to complete a coprecipitation process also in the mass mixing chamber of 100L for a short time. And the multiple oxide which has the value of the covariance of the range of 0--10 like an example 1 also in the amount of batches equivalent to the example 2 of a comparison and the example 3 of a comparison by this approach was compoundable. It is the value of a covariance by making a nozzle into two in fact by making the value of a covariance to 25.5 and 33.1 and considering as the structure which can spray the tip of the nozzle further. 5.7 It was made to 8.1.

[0083] Moreover, the multiple oxide said to this invention has the description that thermal resistance is high, and has the property of being hard to form stable  $\text{CeAlO}_3$  in the bottom of hot reducing atmosphere. The samples 10-17 from which the distributed condition of a constituent differs were made as an experiment.

[0084] The multiple oxide powder of samples 10-17 is sifted, and it is a diameter. The powder of 0.5 to 1.0 mm was sorted out. It is with a bore height [ 20mm height of 6mm ] quartz crucible about this. In the nitrogen gas circulation ambient atmosphere which carries out 0.4g weighing capacity and contains 2% of  $\text{H}_2$  It heat-treated for 10 minutes at 800 degrees C. This was cooled to the room temperature and the

diffraction line peak height of  $I = 50\%$  of  $I_{Ca}:CeAlO_3$  (111) and  $I = 51\%$  of  $I_{Cz}:(Ce, Zr) O_2$  (220) was measured. Samples 10-17 A XRD measurement result is shown in drawing 7 . It turns out that the diffraction line intensity of  $CeAlO_3$  (111) differs between samples.

[0085] And  $I_{Ca}/(I_{Cz}+I_{Ca}) \times 100(\%)$  showing the yield of  $CeAlO_3$  (111) was computed, and it was defined as degree of dispersion.

[0086] Moreover, the covariance of each sample and the relation of degree of dispersion are shown in drawing 8 . From drawing 8 , the sample with the smaller absolute value of a covariance had the smaller value of degree of dispersion, and it was checked that it is hard to form stable  $CeAlO_3$ .

[0087] Next, a nitric-acid platinum water solution is used for each above-mentioned sample, and it is Pt. Adsorption support was carried out 0.5% of the weight, and it dried at filtration / desiccation back and 300 degree C for 1 hour, and calcinated at 1000 degrees C among atmospheric air for 10 hours. Each is arranged to evaluation equipment and they are SUTOIKI dynamism and model gas for fluctuation period 2 seconds. The CO50% purification temperature when carrying out a temperature up at 300-degree-C high speed for /was measured. A result is shown in drawing 9 .

[0088] It is clear from drawing 9 that CO purification engine performance is so high that the absolute value of a covariance is so small that [ that is, ] degree of dispersion is small.

[0089]

[Effect of the Invention] That is, according to the catalyst for emission gas purification of this invention, the specific surface area of an alumina-Seria-zirconia multiple oxide is high, and since each metal exists in the state of high distribution, it is high. OSC is maintained from the first stage to after durability. Therefore, they are HC, CO, and NOx at the rate of purification high from the first stage to until after durability. It can purify.

---

[Translation done.]

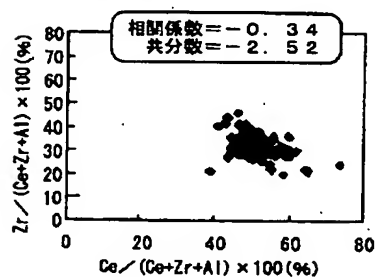
## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

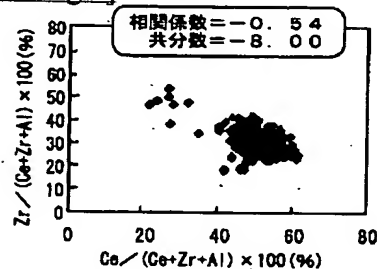
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

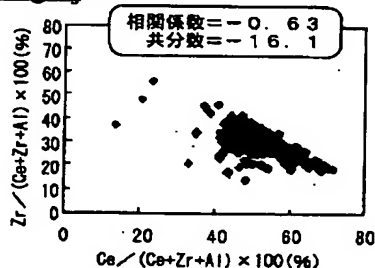
[Drawing 1]



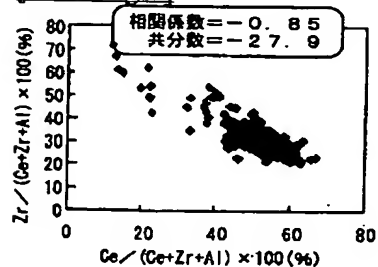
[Drawing 2]



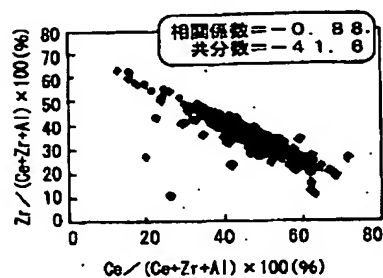
[Drawing 3]



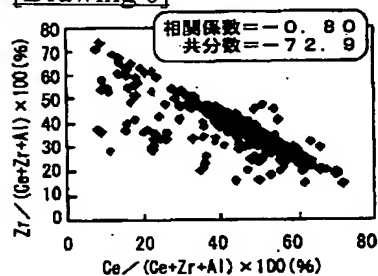
[Drawing 4]



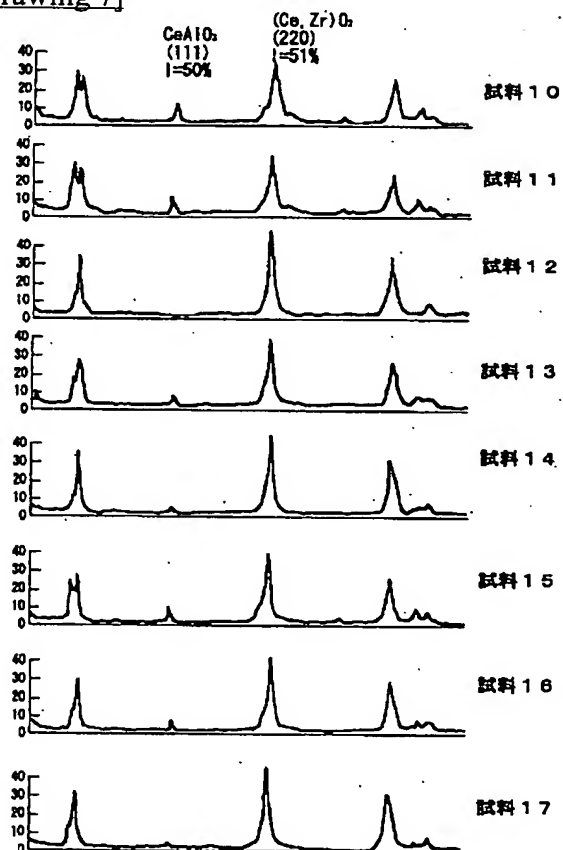
[Drawing 5]



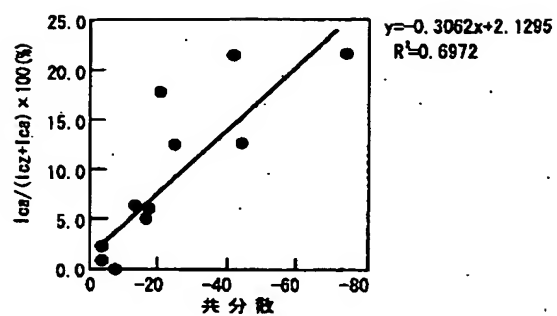
[Drawing 6]



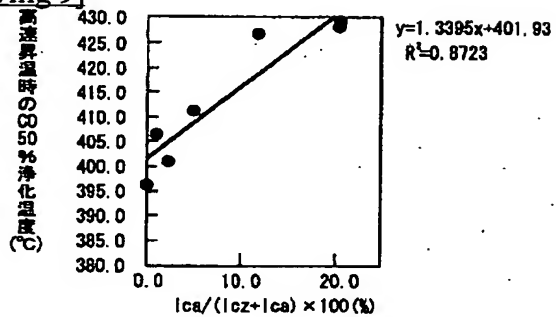
[Drawing 7]



[Drawing 8]



[Drawing 9]



[Translation done.]





## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002079097 A**(43) Date of publication of application: **19.03.02**

(51) Int. Cl. **B01J 23/63**  
**B01D 53/86**  
**B01D 53/94**  
**B01J 32/00**  
**B01J 37/02**  
**C01B 19/00**  
**C04B 41/85**  
**F01N 3/10**

(21) Application number: **2001209118**(22) Date of filing: **10.07.01**(30) Priority: **14.07.00 EP 2000 00115315**(71) Applicant: **TOYOTA CENTRAL RES & DEV  
LAB INC**

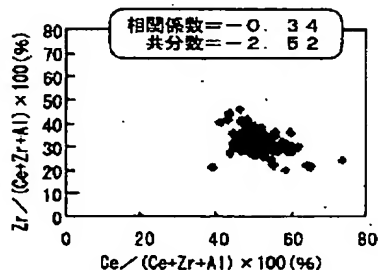
(72) Inventor: **SUZUKI TADASHI**  
**AMANO HISAMI**  
**MORIKAWA AKIRA**  
**SOFUGAWA HIDEO**  
**SUDA AKIHIKO**

**(54) EXHAUST GAS CLEANING CATALYST****(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an exhaust gas cleaning catalyst enhanced in heat resistance and keeping high cleaning activity even after a severe durability test.

**SOLUTION:** The exhaust gas cleaning catalyst consists of a carrier comprising a mixed powder, which consists of a powder of a porous oxide and a composite oxide represented by  $(Al_2O_3)_a(CeO_2)_b(ZrO_2)_{1-b}$ , and a noble metal supported on the carrier. As the powder of the composite oxide, one with covariance of 0 to -20 is used. Since Ce and Zr are homogenously and highly dispersed in the composite oxide and Al is also highly dispersed as a result, even after a durability test, OSC is high and catalytic activity is enhanced.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO



(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-79097

(P2002-79097A)

(43)公開日 平成14年3月19日(2002.3.19)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト <sup>*</sup> (参考)
B 0 1 J 23/63		B 0 1 J 32/00	3 G 0 9 1
B 0 1 D 53/86	Z A B	37/02	3 0 1 C 4 D 0 4 8
53/94		C 0 1 B 19/00	C 4 G 0 6 9
B 0 1 J 32/00		C 0 4 B 41/85	D
37/02	3 0 1	F 0 1 N 3/10	A
審査請求 有 請求項の数13 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2001-209118(P2001-209118)

(22)出願日 平成13年7月10日(2001.7.10)

(31)優先権主張番号 0 0 1 1 5 3 1 5 . 4

(32)優先日 平成12年7月14日(2000.7.14)

(33)優先権主張国 欧州特許庁 (E P)

(71)出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

(72)発明者 鈴木 正

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 天野 久美

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74)代理人 100081776

弁理士 大川 宏

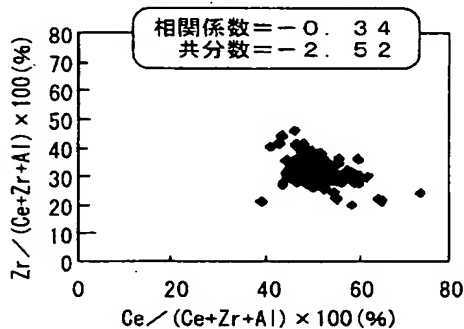
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 排ガス浄化用触媒

## (57)【要約】

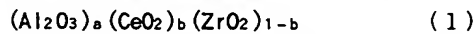
【課題】耐熱性を一層向上させ、過酷な耐久試験後にも高い浄化活性を示すようにする。

【解決手段】多孔質酸化物の粉末と $(Al_2O_3)_a(CeO_2)_b(ZrO_2)_{1-b}$ で表される複合酸化物の粉末との混合粉末よりなる担体と、担体に担持された貴金属とからなり、複合酸化物の粉末として共分散が0～20の範囲のものをを用いた。複合酸化物中でCeとZrとは均質に高分散し、またこれによってAlも高分散となるので、耐久後もOSCが高く、ひいては触媒活性が向上する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 多孔質酸化物の粉末と式(1)で表される複合酸化物の粉末との混合粉末よりなる担体と、該担体に担持された貴金属と、からなり、



(式(1)においてa及びbはモル比を示し、aは0.4～2.5、bは0.2～0.7の範囲にある)

該複合酸化物の粉末の下記の条件で算出された共分散が0～20の範囲にあることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

加速電圧：15KV、試料電流：50nA、ビーム径：最小(約1μm)の条件でEPMA(WDX：波長分散X線分光法)によって点分析を行い、Ce、Zr及びAlにそれぞれ対応するX線であるLα線、Lα線及びKα線のCe、Zr、Al 100%強度に対する強度比I(Ce)、I(Zr)及びI(Al)をそれ\*

$$COV(Ce, Zr) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [ \{ R_i(Ce) - R_A(Ce) \} \cdot \{ R_i(Zr) - R_A(Zr) \} ]$$

ここでRAV(Ce)及びRAV(Zr)は、n個のR<sub>i</sub>(Ce)及びR<sub>i</sub>(Zr)のそれぞれの平均値である。

【請求項2】 前記共分散は0～10の範囲にあることを特徴とする請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項3】 前記混合粉末には粒径5μm以上の粉末が30体積%以上含まれていることを特徴とする請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項4】 前記多孔質酸化物の粉末はアルミナ、ゼオライト、モルデナイト、FSM、アルミナ-ジルコニア複合酸化物、シリカ、ジルコニア、チタニア及びシリカ-アルミナから選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項5】 前記担体は粒子径が5μm以上の粒子を40体積%以上含むことを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項6】 前記担体は粒子径が5μm以上の粒子を85体積%以下含むことを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項7】 アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素及び遷移元素から選ばれる少なくとも一種の添加元素をモル比で0.05以下の量で含むことを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項8】 前記複合酸化物に含まれるCeO<sub>2</sub>及びZrO<sub>2</sub>は固溶体を構成し、前記複合酸化物におけるZrO<sub>2</sub>の固溶度は50%以上であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項9】 前記複合酸化物に含まれるCeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>固溶体は、1000℃で5時間以上加熱後にX線回折で測定された平均結晶子径が10nm以下である特性を有することを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒。

\*それぞれの点について求め、数1式及び数2式からR(Ce)とR(Zr)を算出し、

【数1】

$$R(Ce) = \frac{I(Ce) \times 100}{I(Ce) + I(Zr) + I(Al)}$$

【数2】

$$R(Zr) = \frac{I(Zr) \times 100}{I(Ce) + I(Zr) + I(Al)}$$

これをn個の点について行ってそれぞれR<sub>i</sub>(Ce)及びR<sub>i</sub>(Zr)(i=1～n)を算出し、数3式によって共分散COV(Ce, Zr)を算出する。

【数3】

10

20

30

40

50

【請求項10】 前記複合酸化物は前記多孔質酸化物と前記複合酸化物の合計中に30～70重量%含まれていることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項11】 前記複合酸化物にはPdが担持され、前記担体にはPt及びRhの少なくとも一方が担持されていることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項12】 前記複合酸化物の分散度(I<sub>ca</sub>/(I<sub>cz</sub>+I<sub>ca</sub>)×100(%))が20以下であることを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒。ここで分散度(I<sub>ca</sub>/(I<sub>cz</sub>+I<sub>ca</sub>)×100(%))は、還元ガス流通雰囲気にて1080℃で5時間熱処理後、酸化ガス流通下にて800℃で10分間熱処理された触媒又は複合酸化物について測定されたI<sub>ca</sub>:CeAlO<sub>3</sub>(111)とI<sub>cz</sub>:(Ce, Zr)O<sub>2</sub>(220)の回折線ピーク高さから算出される値である。

【請求項13】 前記分散度(I<sub>ca</sub>/(I<sub>cz</sub>+I<sub>ca</sub>)×100(%))が10以下であることを特徴とする請求項12に記載の排ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、自動車の排気系などに用いられる排ガス浄化用触媒に関し、詳しくはアルミナ-セリア-ジルコニア複合酸化物を含み高い酸素貯蔵放出能をもつ排ガス浄化用触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】 自動車の排気系に用いられている排ガス浄化用触媒として、排ガス中のHC、CO及びNO<sub>x</sub>を同時に浄化する三元触媒が広く用いられている。この三元触媒は、アルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)やシリカ(SiO<sub>2</sub>)などの多孔質酸化物を担体とし、その担体に白金(Pt)やロジウム

(Rh)などの貴金属を担持した構成とされ、触媒に吸着したHC及びCOを酸化して浄化するとともに、NO<sub>x</sub>を還元して浄化している。

【0003】この三元触媒は、混合気空燃比が理論空燃比のストイキ雰囲気（空燃比）の排ガスと接触した場合に最も浄化率が高くなるように設計されている。ところが現実の空燃比は、自動車の走行条件によってストイキを中心にしてリッチ側あるいはリーン側に変動するため、排ガス雰囲気も変動する。そのため、上記構成の三元触媒のみで必ずしも高い浄化性能が確保されとは限らない。

【0004】そこで従来より、担体中にセリア（CeO<sub>2</sub>）を含有させた三元触媒が知られている。セリアは酸素を貯蔵放出する特性を有するため、酸素過剰のリーン雰囲気中でセリアに酸素が貯蔵され、還元成分過剰のリッチ雰囲気中で酸素が放出される。したがってセリアを含有することで排ガスの雰囲気の変動を緩和させることができ、浄化性能が向上する。またセリアにジルコニア（ZrO<sub>2</sub>）を複合化させたセリア-ジルコニア複合酸化物を担体中に含有させることも好ましい。ジルコニアを複合化することで、セリアの熱安定性を大幅に向上させることができる。

【0005】例えば特開平10-182155号公報には、少なくともアルミナと、セリア又はジルコニアの少なくとも1種とからなる複合酸化物に貴金属を担持した排ガス浄化用触媒が開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところで近年の高速走行の増加などにより、自動車の排ガス温度はきわめて高くなっている。そのため排ガス浄化用触媒はさらに厳しい使用条件に耐える必要がある。

【0007】ところが上記した従来の排ガス浄化用触媒では、例えば1000℃で数時間加熱する程度の耐久試験ではならん不具合は発生しないが、1000℃で20時間程度加熱する過酷な耐久試験を行うと、担体の組成によってはセリアとジルコニアの固溶体に相分離が生じる場合があることが明らかとなった。

【0008】本発明は、CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>固溶体を含む担体に\*

$$COV(Ce, Zr) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [ \{ R_i(Ce) - R_A(Ce) \} \cdot \{ R_i(Zr) - R_A(Zr) \} ]$$

【0015】ここでRAV(Ce)及びRAV(Zr)は、n個のR<sub>i</sub>(Ce)及びR<sub>i</sub>(Zr)のそれぞれの平均値である。

【0016】上記排ガス浄化用触媒において、前記共分散は、0～10の範囲にあることがさらに望ましい。

【0017】また多孔質酸化物の粉末はアルミナ、ゼオライト、モルデナイト、FSM、アルミナ-ジルコニア複合酸化物、シリカ、ジルコニア、チタニア及びシリカ-アルミナから選ばれる少なくとも一種であることが望ましい。

【0018】さらに混合粉末には、粒径5μm以上の粉

\*貴金属が担持された排ガス浄化用触媒の耐熱性を一層向上させ、過酷な耐久試験後にも高い浄化活性を示すようにすることを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する請求項1に記載の排ガス浄化用触媒の特徴は、多孔質酸化物の粉末と式(1)で表される複合酸化物の粉末との混合粉末よりなる担体と、担体に担持された貴金属と、からなり、

$$(Al_2O_3)_a (CeO_2)_b (ZrO_2)_{1-b} \quad (1)$$

(式(1)においてa及びbはモル比を示し、aは0.4～2.5、bは0.2～0.7の範囲にある)

複合酸化物の粉末の下記の条件で算出された共分散が0～20の範囲にあることにある。

【0010】加速電圧：15KV、試料電流：50nA、ビーム径：最小（約1μm）の条件でEPMA（WDX：波長分散X線分光法）によって点分析を行い、Ce、Zr及びAlにそれぞれ対応するX線であるL<sub>α</sub>線、L<sub>β</sub>線及びK<sub>α</sub>線のCe、Zr、Al 100%強度に対する強度比I(Ce)、I(Zr)及びI(Al)をそれぞれの点について求め、数1式及び数2式からR(Ce)とR(Zr)を算出し、

【0011】

【数1】

$$R(Ce) = \frac{I(Ce) \times 100}{I(Ce) + I(Zr) + I(Al)}$$

【0012】

【数2】

$$R(Zr) = \frac{I(Zr) \times 100}{I(Ce) + I(Zr) + I(Al)}$$

【0013】これをn個の点について行ってそれぞれR<sub>i</sub>(Ce)及びR<sub>i</sub>(Zr) (i=1～n)を算出し、数3式によって共分散COV(Ce, Zr)を算出する。

【0014】

【数3】

末が30体積%以上含まれていることが望ましい。

【0019】そして担体は粒子径が5μm以上の粒子を40体積%以上含むことが望ましく、85体積%以下含むことがさらに望ましい。またアルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素及び遷移元素から選ばれる少なくとも一種の添加元素をモル比で0.05以下の量で含むことが望ましい。

【0020】さらに複合酸化物に含まれるCeO<sub>2</sub>及びZrO<sub>2</sub>は固溶体を構成し、複合酸化物におけるZrO<sub>2</sub>の固溶度は50%以上であることが望ましく、CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>固溶体は、

1000℃で5時間以上加熱後にX線回折で測定された平均結晶子径が10nm以下である特性を有することが望ましい。

【0021】また複合酸化物は多孔質酸化物と複合酸化物の合計中に30～70重量%含まれていることが望ましく、複合酸化物にはPdが担持され、担体にはPt及びRhの少なくとも一方が担持されていることが望ましい。

【0022】

【発明の実施の形態】共分散とは、2系列のデータの偏差を掛け合わせたものの和を取り、データ数nで除した

【0023】

【数4】

$$\text{COV}(X, Y) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \mu_x)(y_i - \mu_y)$$

【0024】この共分散を用いれば、一方のデータグループの大きな値がもう一方のグループの大きな値と関連しているか（正の共分散）調べることができ、一方のデータグループの小さな値がもう一方のグループの大きな値と関連しているか（負の共分散）調べることができ、両方のデータグループの値が関連していないか（ゼロに近い共分散）調べることができる。

【0025】本発明においては、Ce、Zr及びAlのEPMA分析によって共分散を求めている。具体的には、加速電圧：15KV、試料電流：50nA、ビーム径：最小（約1μm）の条件でEPMA（WDX：波長分散X線分光法）によって点分析を行い、Ce、Zr及びAlにそれぞれ対応するX線であるLα線、Lα線及びKα線のCe、Zr、Al 100%強度に対する強度比I(Ce)、I(Zr)、I(Al)をそれぞれの点について求める。つまり強度比I(Ce)、I(Zr)、I(Al)は、次式のように定義される。

【0026】I(Ce) = (複合酸化物上で測定したCe Lα特性X線ピーク強度) / (セリウム上で測定したCe Lα特性X線ピーク強度)

I(Zr) = (複合酸化物上で測定したZr Lα特性X線ピーク強度) / (ジルコニウム上で測定したZr Lα特性X線ピーク強度)

I(Al) = (複合酸化物上で測定したAl Kα特性X線ピーク強度) / (アルミニウム上で測定したAl Kα特性X線ピーク強度)

そしてI(Ce)、I(Zr)、I(Al)を用いて、数1式及び数2式からR(Ce)とR(Zr)を算出する。

【0027】n回の点分析を行って、上記のようにしてそれぞれR<sub>i</sub>(Ce)及びR<sub>i</sub>(Zr)を算出し、数3式によって共分散COV(Ce, Zr)を算出する。

【0028】この共分散COV(Ce, Zr)がゼロに近いほどR(Ce)とR(Zr)の値が一定値に近づく、換言すればCeとZrとが共存し均一に分散していることを示している。また共分散COV(Ce, Zr)が正であればR(Ce)の大きな値とR(Z

r)の大きな値との関連性が高く、その値が大きいほどCeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>固溶体とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との分散性が低いことを示している。さらにCOV(Ce, Zr)が負であればR(Ce)の小さな値とR(Zr)の大きな値との関連性が高く、その絶対値が大きいほどCeとZrの分散性が低いことを示している。

【0029】そこで本発明では、上記の条件で測定された共分散COV(Ce, Zr)が0～20の範囲にあることを特徴としている。共分散COV(Ce, Zr)がこの範囲にあれば、複合酸化物中でCeとZrとは均質に高分散し、またこれによってAlも高分散となるので、本発明の排ガス浄化用触媒はOSCが高く、ひいては触媒活性が高い。

【0030】そして複合酸化物中でCe、Zr及びAlが高分散状態で存在すれば、結晶成長による比表面積の低下が生じにくく耐熱性が向上し、CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>固溶体の相分離も防止されるため、高温耐久後にも高い浄化活性を示すことになる。なお共分散COV(Ce, Zr)が0～10の範囲であることがさらに望ましい。

【0031】また多孔質酸化物の粉末と式(1)で表される複合酸化物の粉末との混合粉末よりなる担体とすることにより、コート層にひび割れが生じたり、コート層が剥離したりする不具合を防止することができる。

【0032】混合粉末には粒径5μm以上の粉末が30体積%以上、好ましくは40体積%以上、さらに好ましくは50体積%以上含まれていることが望ましい。このように混合粉末に粒径5μm以上の粉末が30体積%以上、好ましくは40体積%以上、さらに好ましくは50体積%以上含まれた構成とすることで、1000℃で20時間程度加熱する過酷な耐久試験を行っても、コート層にひび割れが生じたりコート層が剥離したりするような不具合をさらに防止することができる。混合粉末において粒径が5μm以上の粉末が30体積%未満では、耐久試験時の熱収縮が大きくなると考えられ、後述の実施例でも示すようにコート層にひび割れや剥離が生じる。なお粒径とは、二次粒子の粒径をいう。

【0033】なお粒径5μm以上の粉末は、混合粉末中に85体積%以下とすることが望ましい。85体積%を超えて含むと、コート層に剥離が生じる場合がある。

【0034】そして本発明の排ガス浄化用触媒では、式(1)のa及びbをこの範囲とすることにより、高い耐久性と十分な酸素貯蔵放能（以下OSCという）を示し、高い浄化活性を示す。

【0035】式(1)のaの値が0.4より小さいとアルミナーセリアージルコニア複合酸化物の高分散化を図ることが困難となり、過酷な耐久試験後にアルミナーセリアージルコニア複合酸化物の比表面積が低下して浄化性能が低下する。またaの値が2.5を超えると、CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>固溶体が量的に少なくなって十分なOSCが確保できず、良好な浄化性能が得られない。なおaの値として好ましくは0.4以上2.0以下、さらに好ましくは0.4以上1.0以下、より好ましくは0.45以上0.7以下がよい。

【0036】そして式(1)のbの値が0.2より小さいとセリウム量が少なく十分なOSCが確保できないために良好な浄化性能が得られず、bの値が0.7を超えるとCeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>固溶体の熱安定性が低下し過酷な耐久試験後の浄化性能が低下する。bの値としては0.3以上0.6以下の範囲とすることがより好ましく、さらに0.4以上0.6以下の範囲が好ましい。

【0037】式(1)の複合酸化物には、さらにY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含むことが望ましい。複合酸化物にさらにY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加することにより、アルミナーセリアージルコニア複合酸化物の1000℃以上の酸化雰囲気における耐久性が一層向上し、CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>固溶体の相分離が生じにくくなるとともに、貴金属の活性が促進される。

【0038】この場合には、式(1)は(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>a</sub>(CeO<sub>2</sub>)<sub>b</sub>(ZrO<sub>2</sub>)<sub>1-b</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>c</sub>と表され、cの値は0.01モル以上かつ0.2モル以下とするのが望ましい。Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の量が0.01モル未満であるとY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加した効果が得られず、0.2モルを超えるとアルミナーセリアージルコニア複合酸化物の耐熱性が低下するとともに貴金属の活性が低下する。

【0039】また式(1)の複合酸化物には、さらにLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含むことが望ましい。La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加することにより、アルミナーセリアージルコニア複合酸化物の1000℃以上の酸化雰囲気における耐久性が一層向上し、過酷な耐久試験後にもアルミナーセリアージルコニア複合酸化物の比表面積が高く維持される。

【0040】この場合には、式(1)は(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>a</sub>(CeO<sub>2</sub>)<sub>b</sub>(ZrO<sub>2</sub>)<sub>1-b</sub>(La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>d</sub>と表され、dの値は0.005モル以上かつ0.1モル以下とするのが望ましい。La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の量が0.005モル未満であるとLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加した効果が得られず、0.1モルを超えるとアルミナーセリアージルコニア複合酸化物の耐熱性が低下する。なおY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の\*

$$\text{固溶度 (\%)} = 100 \times (\text{酸化物Aの総量に固溶した酸化物Bの量}) / \text{酸化物B}$$

の総量・・・(2)

ここで酸化物Aの総量に固溶した酸化物Bは、酸化物Aの総量に対して均一に固溶していると仮定する。

【0046】例えばセリアとジルコニアの固溶体の場合は、セリアが酸化物Aに、ジルコニアが酸化物Bに相当し、固溶度(%)は、 $100 \times (\text{セリアの総量に固溶したジルコニアの量}) / \text{ジルコニアの総量}$ と表される。ここでCeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>固溶体(固溶度100%)のジルコニア濃度x(mol%)と格子定数f(Å)の間には、JCPDSカードに示されている値より、次式(3)の関係がある。

【0047】

$$x = (5.411 - f) / 0.00253 \cdots (3)$$

また本発明にいうCeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>固溶体粒子では、固溶体粒子中の結晶子の平均径が10nm以下であることが望ましく、5nm以下であることが特に望ましい。この結晶子の大きさは、X線回折ピークの半値幅より、式(4)のシェラーの式を用いて算出される。

\*少なくとも一方は、CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>固溶体及びアルミナに固溶していることが好ましい。

【0041】なお式(1)に示す複合酸化物には、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素及び遷移金属元素から選ばれる添加元素をさらに微量含むことも好ましい。このような添加元素を含むことにより、アルミナーセリアージルコニア複合酸化物の耐熱性が一層向上する。この添加元素の添加量は、式(1)に対して酸化物のモル比で0.05以下とすることが望ましい。つまり添加元素Mを添加した場合、例えば式(1)は(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>a</sub>(CeO<sub>2</sub>)<sub>b</sub>(ZrO<sub>2</sub>)<sub>1-b</sub>(MO)<sub>e</sub>と表され、モル比eの値は0~0.05の範囲である。

【0042】アルカリ金属としてはNa、K、Li、Csが望ましく、アルカリ土類金属としてはMg、Ca、Sr、Baが望ましく、希土類元素としてLa、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luから選ばれたものでもよい。また遷移金属元素としては、Fe、Cu、Ni、Co、Mnなどが例示される。これらの一種でもよいし、二種以上を併用することもできる。二種以上を併用した場合には、それらの合計量が原子比で0.05以下の範囲となるように添加する。

【0043】上記複合酸化物中の少なくともCeO<sub>2</sub>とZrO<sub>2</sub>は固溶体を形成し、CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>固溶体中のZrO<sub>2</sub>の固溶度が50%以上、より好ましくは70%以上、さらに好ましくは80%以上であることが望ましい。これによりアルミナーセリアージルコニア複合酸化物の1000℃以上の酸化雰囲気における耐久性が一層向上し、CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>固溶体の相分離が一層生じにくくなる。

【0044】固溶度とは、次式(2)によって定義される値をいう。

【0045】

$$D = k \lambda / (\beta \cos \theta) \cdots (4)$$

ここでk:定数0.9、λ:X線の波長(Å)、β:試料の回折線幅-標準試料の回折線幅(ラジアン)、θ:回折角(度)結晶子の平均径が10nm以下であれば、結晶子が緻密な充填になっておらず、結晶子間に細孔をもった固溶体粒子となる。平均結晶子径が10nmを超えると、細孔容積及び比表面積が低下し耐熱性も低下するようになる。この比表面積は10m<sup>2</sup>/g以上、さらには20m<sup>2</sup>/g以上、より好ましくは50m<sup>2</sup>/g以上であることが望ましい。

【0049】本発明にいう複合酸化物中では、CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>固溶体は、酸化第2セリウムの蛍石構造を保ったままセリウムの位置の一部をジルコニウムが置換して固溶体となり、ジルコニアが十分固溶している。その固溶体中では、ジルコニアの骨格が形成される。したがって立方晶の結晶構造が安定となり、その固溶体が多く酸素を

排出しても立方晶が維持される。その機構は明らかではないが、立方晶の場合には酸素の移動が容易となると考えられ、他の正方晶や単斜晶などに比べて高いOSCを示す。なお本発明の複合酸化物は、正方晶や単斜晶を含まないことが望ましい。

【0050】また結晶子の平均径が10nm以下と小さければ、結晶子間の粒界が多くなり、粒界を移動する酸素イオンが移動しやすくなるため、酸素の貯蔵・放出速度が十分大きくなり、OSCが一層向上する。そして比表面積が10m<sup>2</sup>/g以上と大きければ、酸素の貯蔵・放出は表面から行われるから、酸素の貯蔵・放出速度が十分大きくなり、優れたOSCを示す。

【0051】本発明にいう複合酸化物では、セリアとジルコニアが固溶体を形成し、その粒界にアルミナが均一な分散状態を保持している。そして前述したように、CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>固溶体の結晶子径は5nm以下であることが好ましい。さらに、空气中1000℃で5時間処理した後においてもCeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>固溶体の結晶子径が10nm以下であるとともに、複合酸化物中に含まれるセリウムとジルコニウムの60%以上が30nm以下、より好ましくは20nm以下、さらに好ましくは80%以上が30nm以下、より好ましくは20nm以下、一層好ましくは90%以上が30nm以下、より好ましくは20nm以下、最も好ましくは10nm以下の粒子として分散していることが望ましい。なお本発明にいう複合酸化物では、耐久試験後も60%以上が30nm以下の粒子として分散していることがSEM観察、TEM観察及び元素分析の結果から確認されている。

【0052】この場合の結晶子径や粒子径は、CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>結晶子や粒子の間に介在しているアルミナ粒子又はアルミニウム原子の間隔を意味する。また、アルミナ粒子やアルミナ結晶子に、CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>結晶又は粒子又は原子が介在物として分散している間隔であってもよい。複合酸化物中の結晶子径や粒子径が30nmより大きくなると、複合酸化物担体として有効に作用するセリア及び／又はジルコニアの割合が低下し、貴金属の活性が低下したり、触媒としてのOSCが低下して変動雰囲気中での三元触媒のNO<sub>x</sub>、HC、COに対する浄化性能が低下するので好ましくない。さらに、酸化セリウムと酸化ジルコニウムとの複合化（固溶）が十分でない場合もOSCと浄化性能が低くなるので好ましくない。

【0053】なお、CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>固溶体は、セリウムとジルコニウムのモル比で、 $0.3 \leq \text{Zr} / (\text{Ce} + \text{Zr}) \leq 0.8$ の範囲が好ましく、 $0.4 \leq \text{Zr} / (\text{Ce} + \text{Zr}) \leq 0.6$ の範囲が特に好ましい。ジルコニウムの含有率が30モル%以下になると、固溶体の結晶中でジルコニウムの骨格を形成する作用が弱まり、酸素の脱離により蛍石構造の立方晶を維持することが困難となるため、酸素が脱離できなくなりOSCが低下する。また酸素の貯蔵・放出能はセリウムの3価と4価の価数変化によるため、ジルコニウムの含有率が80モル%以上になると、セリウムの絶対量が不足

することによりOSCが低下する。

【0054】担体の一部を構成する多孔質酸化物としては、アルミナ、ゼオライト、モルデナイト、FSM、アルミナ-ジルコニア複合酸化物、シリカ、ジルコニア、チタニア、シリカ-アルミナなど、従来の排ガス浄化用触媒の担体として用いられている多孔質酸化物を用いることができる。この多孔質酸化物の粒径は特に制限されないが、比表面積は5～300m<sup>2</sup>/gの範囲が最適であり、この範囲を外れると貴金属の担持割合に偏りを生じ、活性が低下したり複合酸化物粉末の高分散化を図ることが困難となる場合がある。なお担体には、混合粉末以外に含浸法で添加された成分あるいはゾルとして添加された成分を含んでもよい。

【0055】担体中の多孔質酸化物と複合酸化物との重量比は、 $0.30 \leq \text{複合酸化物} / (\text{複合酸化物} + \text{多孔質酸化物}) \leq 0.7$ であることが望ましく、0.4以上0.6以下の範囲とすることが特に望ましい。|複合酸化物 / (複合酸化物 + 多孔質酸化物)|の値が0.30未満では、アルミナ-セリア-ジルコニア複合酸化物が量的に少なくなつて十分なOSCが確保できず、良好な浄化性能が得られない。また|複合酸化物 / (複合酸化物 + 多孔質酸化物)|の値が0.7を超えると、過酷な使用条件下でコート層のひび割れや剥離が起こりやすくなる。

【0056】そして上記したように担体を構成することにより、担体を1000℃で5時間焼成した後の複合酸化物中のCeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>固溶体の平均結晶子径がX線回折による測定で10nm以下となり、過酷な耐久試験後にもアルミナ-セリア-ジルコニア複合酸化物の比表面積が高く維持され高い浄化性能を維持することができる。

【0057】また担体に担持される貴金属としては、Pt、Rh、Pd、Irなど、従来の排ガス浄化用触媒に用いられている貴金属を用いることができる。この貴金属の担持量は貴金属種によって異なるが、担体に対して0.1～20重量%の範囲とするのが好ましい。貴金属の担持量がこれより少ないと十分な浄化活性が得られず、これより多くなっても浄化活性が飽和するとともにコストが高騰する。

【0058】なお、複合酸化物にはPdを選択的に担持し、担体にはPt及びRhの少なくとも一方を担持するのが特に好ましい。このようにすれば、理由は不明であるが、浄化率がさらに向上する。

【0059】本発明にいう複合酸化物を製造するには、例えば特開平10-182155号公報に開示の製造方法を利用することができる。すなわち、少なくともAl、Ce及びZrの塩溶液から共沈法により短時間で酸化物前駆体を調製し、それを大気中で焼成することによって複合酸化物を製造することができる。またAl、Ce及びZrをアルコキシドで供給し、ゾルゲル法にて酸化物前駆体を製造してもよい。

【0060】そして本発明の排ガス浄化用触媒を製造す



るには、上記複合酸化物の粉末と多孔質酸化物の粉末を混合して混合粉末とし、それをアルミナゾル、ペーマイト、硝酸アルミニウムなどのバインダ及び水と混合してスラリーとする。このスラリーを用いてコージエライトや金属箔から形成されたハニカム形状の担体基材にウォッシュコートし、それを乾燥・焼成してコート層を形成する。そして貴金属塩や貴金属錯体の溶液を用いてコート層に貴金属を吸着担持することで、本発明の排ガス浄化用触媒を製造することができる。バインダとしてはシリカゾル、ジルコニアゾル、チタニアゾルあるいはこれらの金属元素の塩溶液を用いることもできる。

【0061】また複合酸化物粉末と多孔質酸化物粉末との混合粉末に貴金属塩溶液などを含浸し、それをそのまま、又は濾過・乾燥あるいは蒸発・乾固して貴金属担持粉末とする。この貴金属担持粉末を担体基材にコートしてもよい。また、複合酸化物の酸化物前駆体の調製時に溶液中に貴金属塩などを共存させることで、複合酸化物に貴金属を担持し、それと多孔質酸化物粉末とを混合して貴金属担持粉末とすることもできる。また触媒層を多孔質化するため、コート層形成用スラリーに有機物やカーボン粉末を添加しておいてもよい。

#### 【0062】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。

【0063】（実施例1）硝酸アルミニウム、硝酸セリウム及びオキシ硝酸ジルコニウムを、式（1）の $a=0.5$ 、 $b=0.45$ となる比率で溶解した高濃度の水溶液（水溶液中に含まれる焼成後の固形分約10重量%）を調製した。この水溶液に、セリウムの1.2倍等量の過酸化水素を含む過酸化水素水を加えて攪拌混合して混合水溶液を調製した。

【0064】一方、上記の混合水溶液を中和して余りある濃度のアンモニア水を用意し、上記の混合水溶液をアンモニア水中に添加して中和し、水酸化セリウム、水酸化ジルコニウム及び水酸化アルミニウムの沈殿を含む懸濁液を得た。これを300℃で5時間仮焼し1050℃で5時間焼成した。得られた粉末を水とともにボールミルに投入し、50体積%以上の粉末の粒子径が $15\mu\text{m}$ 以下となるまで破砕し複合酸化物粉末を調製した。1バッチでの合成粉末量は2kg/バッチとした。

【0065】この複合酸化物粉末のうち、直径0.5～1mmの粉末を樹脂中に埋め込み、その研磨面を「EPMA-V6」（（株）島津製作所製）を用いてステップサイズ600点の点分析を行った。分析条件は、EPMA（WDX:波長分散X線分光法）を用い、加速電圧15KV、試料電流50mA、ビーム径最小（約 $1\mu\text{m}\phi$ ）の条件で、Ce、Zr及びAlにそれぞれ対応する $L\alpha$ 線、 $L\alpha$ 線及び $K\alpha$ を測定してX線強度比を600点についてそれぞれ求めた。そして前述の数1式及び数2式から $R(\text{Ce})$ と $R(\text{Zr})$ をそれぞれ算出した。

【0066】そして600点のデータから、数3式によって共分散 $\text{COV}(\text{Ce}, \text{Zr})$ を算出した。結果を表1に示す。

【0067】また $R(\text{Ce})$ を横軸にとり、 $R(\text{Zr})$ を縦軸にとって600点のデータをプロットした結果を図1に示す。

【0068】次に、上記複合酸化物粉末100重量部に對し、多孔質酸化物粉末としての市販の耐熱性活性アルミナ粉末（比表面積 $180\text{m}^2/\text{g}$ ）100重量部、硝酸アルミニウム9水和物20重量部、ペーマイト（ $\text{AlO}(\text{OH})$ ）5重量部及び焼成後の固形分が50重量%になる量の水を加え、アトライターで約3分間混合してスラリーを調製した。スラリーを粉砕した後の平均粒子径は $7\mu\text{m}$ であった。

【0069】容積1.3Lのコージエライト製のハニカム形状の担体基材を用意し、このスラリーに浸漬後引き上げて余分なスラリーを吹き払い、乾燥後650℃で1時間焼成してコート層を形成した。コート層は、担体基材1リットル当たり200g形成した。

【0070】そしてコート層をもつ担体基材を所定濃度の硝酸白金水溶液に浸漬し、引き上げて余分な液滴を吹き払って乾燥後250℃で1時間焼成してPtを担持した。次いで所定濃度の硝酸ロジウム水溶液に浸漬し、同様にしてRhを担持した。担体基材1リットル当たりPtは1.5g担持し、Rhは0.3g担持した。

【0071】この排ガス浄化用触媒を排気量2リットルのガソリンエンジンの排気管に取付け、欧州走行を模した走行パターンで走行する促進耐久走行試験を500時間行った。このときの触媒床最高温度は約1050℃となる。

【0072】その後、欧州走行を模した走行時の排ガス中の成分を、触媒の上流部と下流部で同時に測定し、排ガス中のHC、CO、及び $\text{NO}_x$ の浄化率を測定して平均浄化率を算出した。結果を表1に示す。

【0073】（実施例2）実施例2で調製した混合水溶液中にアンモニア水を急速に添加したこと以外は実施例1と同様にして複合酸化物を調製した。そして同様にして共分散を測定するとともに、データをプロットし、さらに同様に触媒化して平均浄化率を測定した。結果を表1及び図2に示す。

【0074】（実施例3）実施例1で調製した混合水溶液中にアンモニア水を10分間かけて添加したこと以外は実施例1と同様にして複合酸化物を調製した。そして同様にして共分散を測定するとともに、データをプロットし、さらに同様に触媒化して平均浄化率を測定した。結果を表1及び図3に示す。

【0075】（比較例1）実施例1で調製した混合水溶液中にアンモニア水を60分間かけて添加したこと以外は実施例1と同様にして複合酸化物を調製した。そして同様にして共分散を測定するとともに、データをプロットし、さらに同様に触媒化して平均浄化率を測定した。結果を表1及び図4に示す。



【0076】（比較例2）1バッチでの合成量を焼成後の粉末として30kg/バッチとしたこと以外は実施例1と同様にして複合酸化物を調製した。そして同様に共分散を測定するとともに、データをプロットし、さらに同様に触媒化して平均浄化率を測定した。結果を表1及び図5に示す。

【0077】（比較例3）1バッチでの合成量を焼成後の粉末として50kg/バッチとしたこと以外は実施例1と同様にして複合酸化物を調製した。そして同様に共分散を測定するとともに、データをプロットし、さらに同様に触媒化して平均浄化率を測定した。結果を表1及び図6に示す。

【0078】

【表1】

	共分散	平均浄化率(%)
実施例1	-2.52	90
実施例2	-8.00	88
実施例3	-16.1	86
比較例1	-27.9	83
比較例2	-41.6	81
比較例3	-72.9	76

【0079】表1より、共分散と平均浄化率の間には相関関係があることが明らかであり、共分散が0～-20の範囲、さらに好ましくは0～-10の範囲にあれば促進耐久後の平均浄化率は86%以上、さらには88%以上と好ましい値を示している。

【0080】例えば実施例1では共分散が-2.52とゼロに近いのに対し、比較例3では-72.9とゼロから大きく離れている。したがって実施例1では比較例3に比べてCeとZrが高分散となっている。また図1と図6を比較すると、図1の実施例1ではデータが一つの範囲に集中しているのに対し、図6の比較例3ではデータが分散している。すなわち実施例1では、CeとZrのX線強度比が種々の領域でほぼ同じであるのに対し、比較例3ではCeとZrのX線強度比が領域によって異なっている。これは、実施例1では複合酸化物中にCeとZrが均一に分散していることを意味し、比較例3ではCeとZrの分布に偏りがあることを意味している。

【0081】すなわち実施例1～3の排ガス浄化用触媒では、CeとZrが均一に分散しているため、OSCが高く、それによって平均浄化率も高くなっていると考えられる。

【0082】比較例2や比較例3のような生産設備においては、混合水溶液とアンモニア水を短時間で均一に混合することが難しい。この場合には混合硝酸塩を複数本のノズルを用いて添加したり、噴霧することにより、均一に混合することができる。このようにすれば、数100Lの大容量の混合槽においても、均一に短時間で共沈工程を完了させることができる。そしてこの方法により比

較例2及び比較例3と同等のバッチ量においても実施例1と同様に0～10の範囲の共分散の値をもつ複合酸化物を合成することができた。実際にはノズルを2本にすることにより共分散の値を25.5と33.1にでき、さらにそのノズルの先端を噴霧できる構造とすることにより、共分散の値を5.7と8.1にできた。

【0083】また本発明にいう複合酸化物は耐熱性が高いという特徴を有し、高温の還元雰囲気下においても、安定なCeAlO<sub>3</sub>を形成しにくいという特性がある。構成成分の分散状態が異なる試料10～17を試作した。

【0084】試料10～17の複合酸化物粉末を篩にかけ、直径0.5～1.0mmの粉末を選別した。これを内径6mm高さ20mmの石英坩堝に0.4g秤量し、2%のH<sub>2</sub>を含む窒素ガス流通雰囲気にて800℃で10分間熱処理した。これを室温まで冷却し、I<sub>Ca</sub>:CeAlO<sub>3</sub>(111)のI=50%と、I<sub>Cz</sub>:(Ce,Zr)O<sub>2</sub>(220)のI=51%の回折線ピーク高さを測定した。試料10～17のXRD測定結果を図7に示す。CeAlO<sub>3</sub>(111)の回折線強度が試料間で異なることがわかる。

【0085】そしてCeAlO<sub>3</sub>(111)の生成率を表すI<sub>Ca</sub>/(I<sub>Cz</sub>+I<sub>Ca</sub>)×100(%)を算出して分散度と定義した。

【0086】また各試料の共分散と分散度の関係を図8に示す。図8より、共分散の絶対値が小さい試料ほど分散度の値が小さく、安定なCeAlO<sub>3</sub>を形成しにくいことが確認された。

【0087】次に上記各試料に硝酸白金水溶液を用いてPtを0.5重量%吸着担持し、濾過・乾燥後、300℃で1時間乾燥し大気中1000℃で10時間焼成した。それぞれを評価装置に配置し、ストイキダイナミック、変動周期2秒のモデルガスを300℃/分の高速で昇温した時のCO50%浄化温度を測定した。結果を図9に示す。

【0088】図9から、分散度が小さいほど、つまり共分散の絶対値が小さいほどCO浄化性能が高いことが明らかである。

【0089】

【発明の効果】すなわち本発明の排ガス浄化用触媒によれば、アルミナセリアージルコニア複合酸化物の比表面積が高く、かつ各金属が高分散状態で存在しているので、高いOSCが初期から耐久後まで維持される。したがって初期から耐久後まで高い浄化率でHC、CO及びNO<sub>x</sub>を浄化することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で製造された複合酸化物粉末のCeのX線強度比とZrのX線強度比との相関図である。

【図2】実施例2で製造された複合酸化物粉末のCeのX線強度比とZrのX線強度比との相関図である。

【図3】実施例3で製造された複合酸化物粉末のCeのX線強度比とZrのX線強度比との相関図である。

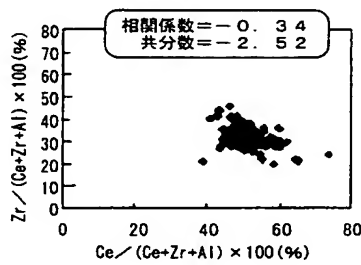
【図4】比較例1で製造された複合酸化物粉末のCeのX線強度比とZrのX線強度比との相関図である。

【図5】比較例2で製造された複合酸化物粉末のCeのX線強度比とZrのX線強度比との相関図である。

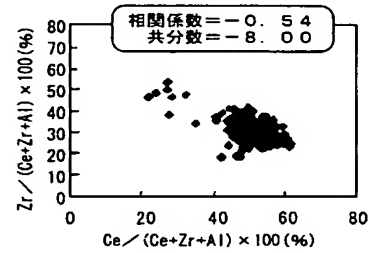
【図6】比較例3で製造された複合酸化物粉末のCeのX線強度比とZrのX線強度比との相関図である。

【図7】試料10～17の複合酸化物のXRDチャートであ

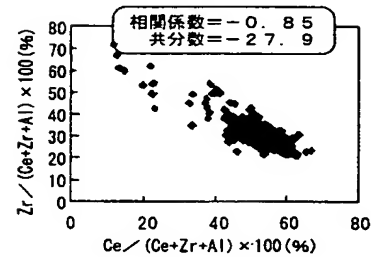
【図1】



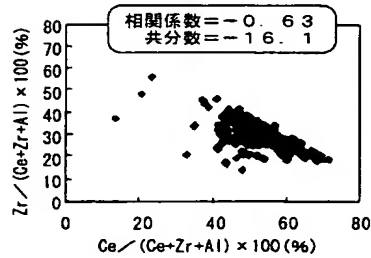
【図2】



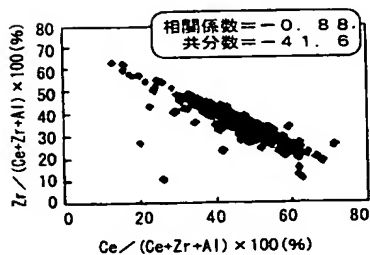
【図4】



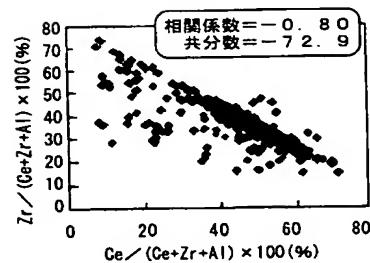
【図3】



【図5】



【図6】

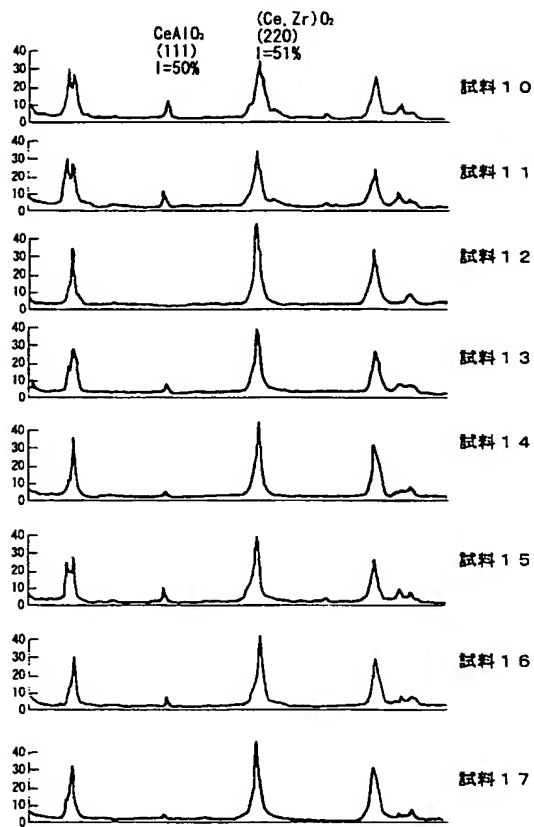


る。

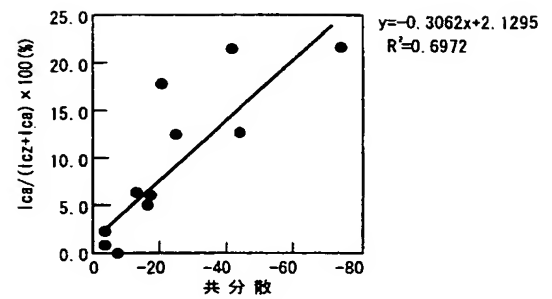
【図8】試料10～17の複合酸化物の共分散と分散度との相関図である。

【図9】試料10～17の複合酸化物の分散度とC050%浄化温度との相関図である。

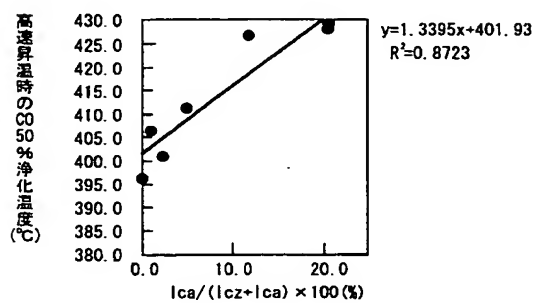
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テームト\* (参考)

C 0 1 B 19/00

F 0 1 N 3/10

Z

C 0 4 B 41/85

B 0 1 J 23/56

3 0 1 A

F 0 1 N 3/10

B 0 1 D 53/36

1 0 4 A

Z A B

1 0 2 B

(72) 発明者	森川 彰	F ターム (参考)	3G091	AA02 AA17 AA28 AB01 AB03 BA07 BA14 BA15 BA19 BA39 GA06 GA20 GB01W GB01X GB02W GB03W GB04W GB04X GB05W GB06W GB07W GB09X GB10W GB10X GB16X GB17X
	愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1 株式会社豊田中央研究所内			
(72) 発明者	曾布川 英夫			
	愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1 株式会社豊田中央研究所内			
(72) 発明者	須田 明彦		4D048	AA06 AA13 AA18 AB07 BA03X BA06Y BA07Y BA08X BA11Y BA14Y BA15Y BA18Y BA19X BA30X BA31Y BA33X BA41X BA42X BA50Y BB02 EA04
	愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1 株式会社豊田中央研究所内			
			4G069	AA01 AA08 BA01A BA02A BA03A BA04A BA05A BA07A BB04A BB04B BB06A BB06B BB20A BC01A BC08A BC16A BC16B BC29A BC32A BC33A BC38A BC43A BC43B BC51A BC51B BC69A BC71A BC71B BC72A BC75A BC75B CA03 CA13 CA14 CA15 DA06 EA18 EB18X EC25 EC30 FA01 FA03 FB13 FB23 FC07 FC08 ZA01A ZA06A

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**